

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319108

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C01B 31/04
B01J 20/28
B01J 21/18
B01J 27/053
B01J 27/08
B01J 27/232
B01J 27/25
B01J 29/06
B01J 35/04
C04B 38/00

(21)Application number : 08-072532

(71)Applicant : SOC NATL ELF AQUITAINE (SNEA)
CARBONE LORRAINE

(22)Date of filing : 27.03.1996

(72)Inventor : BOU PIERRE
MOREAU MICHEL
PRADES PHILIPPE

(30)Priority

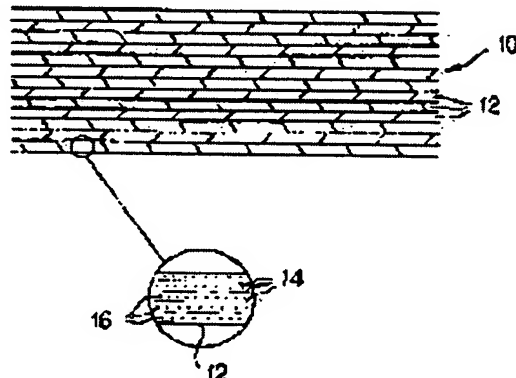
Priority number : 95 9503614 Priority date : 28.03.1995 Priority country : FR

(54) ACTIVE COMPOSITE WITH FOLIATED STRUCTURE, AND ITS USE AS REACTION MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve permeability to gas and heat conductivity by impregnating substance active to gas in a sheet type compressed support including recompressed expanded graphite.

SOLUTION: A sheet type compressed support 12 including recompressed expanded graphite of a density of 0.02-1.5 obtained by compressing powder of expanded graphite in plural stages is immersed in solution containing substance active to at least one sort of gas, and it is dried and recompressed to provide active composite 10 of a thickness of 0.5-20 mm, a total porosity of 32-99%, and an anisotropic ratio (C1/C2) of 3-50 including crystals 16 of substance active to gas dispersed in the sheet type compressed support 12 and comprising recompressed expanded graphite of 5-95 wt.% and active substance of 95-5 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319108

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) IntCl ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/04	1 0 1		C 0 1 B 31/04	1 0 1 A
B 0 1 J 20/28			B 0 1 J 20/28	A
21/18			21/18	M
27/053			27/053	M
27/08			27/08	M

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-72532

(22) 出願日 平成8年(1996)3月27日

(31) 優先権主張番号 95 03614

(32) 優先日 1995年3月28日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 594046226

エルフ・アキテーヌ

フランス国、92400・クールブヴオワ、
ラ・デフアンス・6、プラス・ドウ・ラ・
クボール・2、ツール・エルフ

(71) 出願人 596045937

ル・カルボンヌ・ロレーヌ

フランス国、92231・ジエンヌピリエ、リ
ユ・ジャン・ジヨレ・41

(72) 発明者 ビエール・ブー

フランス国、95230・スワシー・ス・モン
モレンシー、リュ・マラン・16

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

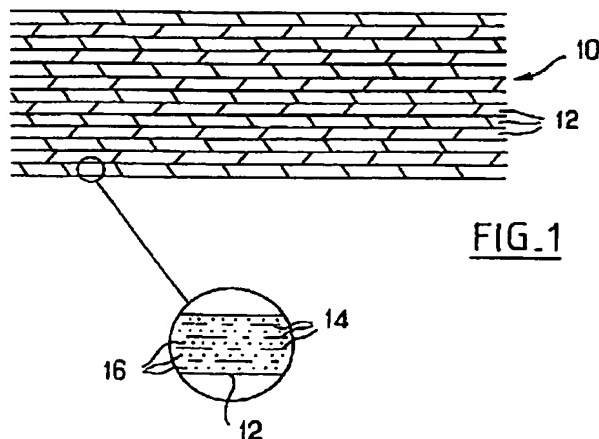
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造を有する活性複合体及び反応媒体としてのその利用

(57) 【要約】

【課題】 気体に対する優れた通気性及び良好な熱伝導性を有しながら製造が容易である積層構造を有する活性複合体を提供することである。

【解決手段】 本発明の活性複合体は、圧縮支持体と、気体に対して活性な物質とからなり、該支持体は、0.02～1.5の範囲の密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む。該活性複合体は、積み重ねられた一連のシートから形成され、活性物質が該シート中に分散されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.02～1.5の範囲の密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む圧縮支持体と、少なくとも1種の気体に対して活性な物質とからなる活性複合体であって、該複合体が積み重ねられた一連のシートから形成されており、該活性物質が該シート中に分散されていることを特徴とする活性複合体。

【請求項2】 0.5mm～20mmの範囲の厚さを有するシートを含むことを特徴とする請求項1に記載の活性複合体。

【請求項3】 5～95重量%の再圧縮膨張黒鉛及び95～5重量%の活性物質を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の活性複合体。

【請求項4】 異方性熱伝導率を示すことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項5】 異方性率 C_1/C_2 が3～150の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の活性複合体。

【請求項6】 開放多孔度が複合体の総多孔度の32～99%の範囲であることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項7】 同一密度を有するシートから形成されていることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項8】 異なる密度を有するシートから形成されていることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項9】 各シート中に分散された種々の活性物質を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項10】 活性物質が種々の比率でシート中に分散されていることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の活性複合体。

【請求項11】 気体と、反応性固体、吸着性固体、飽和若しくは不飽和吸収性液体、触媒として作用する固体、又は気体の縮合／蒸発座とを使用する物理化学プロセスの利用方法であって、反応媒体として請求項1から10のいずれか一項に記載の活性複合体を用いることを特徴とする方法。

【請求項12】 塩である反応性固体を用いることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】 吸着性固体を用いることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項14】 気体を吸収する液体を用いることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項15】 金属である反応性固体を用いることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項16】 触媒として作用する固体を用いることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項17】 気-固又は気-液物理化学プロセスの利用方法であって、反応媒体として圧縮支持体と少なく

とも1種の気体に対して活性な物質とからなる活性複合体を用い、該圧縮支持体が、0.02～1.5の範囲の密度を有し、積み重ねられた一連のシートを含む再圧縮膨張黒鉛を含み、該活性物質が該シート中に分散されていることを特徴とする方法。

【請求項18】 活性物質が塩であることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】 活性物質が吸着性固体であることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項20】 活性物質が気体を吸収する液体であることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項21】 活性物質が金属であることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート形態の圧縮支持体と気体に対して活性な物質とからなる積層構造を有する活性複合体に関する。本発明はさらに、反応媒体としてそのような活性複合体を用いる気-固又は気-液物理化学プロセスの利用法にも関する。

【0002】

【従来の技術】膨張黒鉛のような分割された材料と、塩のような固体試薬又はゼオライトのような吸着剤との混合物は、例えば、固体と気体間の反応の熱交換又は気体の固体上への吸着に基づく化学ヒートポンプ分野のようないくつかの分野に用いられている。化学反応又は物理的吸着が行われる座である膨張黒鉛と該固体との混合物は、固体と気体間の化学反応又は物理的吸着に多くの利点を提供する。片状又は層状粒子形態の膨張黒鉛は、極めて大きな比表面積を有し、密閉媒体中においてさえ気体の拡散を可能にする。

【0003】所与の体積比で一定容積中に圧縮された活性固体と熱膨張天然黒鉛との混合の結果として認められる可逆的固-気反応キネティクスは、そのようにして形成された固定床の反応性気体に対する優れた通気性及び壁における良好な熱交換率を伴う熱伝導率が得られたときに実質的に改善される。慣用的にそのような反応体を製造することにより、製造条件（比率及び圧縮）に応じて、その等方性伝導率が $0.5 \sim 2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、その壁における熱交換率が $50 \sim 150 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ の範囲の均質な等方性床が得られる。

【0004】これらの利点にも拘わらず、そのような顆粒状混合物を用いると、真に均質な混合物を得るのが困難であるとか、該混合物の取り扱いが難しく且つ該混合物が占める体積が大きいといった理由から不都合が生ずる。さらに、しばしば吸湿性である反応体は、混合操作が長びくと水分を吸収する傾向があり、その後の脱水に手間取り、さらに費用がかさんだり、脱水後にも最終製品の品質に影響を与え得る。

【0005】WO91/15292号特許明細書は、塩

10

20

30

40

50

のような活性物質に含浸させる再圧縮膨張黒鉛を含む均質ブロック形態の活性複合体を記載している。この種の活性複合体は、上記膨張黒鉛を含む粉末状混合物に比べて大きな利点を有してはいるが、製造が難しい。より具体的に言えば、難しい点はブロック中に塩を均一に分散させることである。さらに、一般に膨張黒鉛の再圧縮がピストン-シリンダーユニット中で行われるために、円筒形ブロックしか形成されない。複合体のある種の用途においては、円筒形以外の形状が好ましい場合がある。

【0006】膨張黒鉛の製造法は、特に米国特許第3404061号明細書から周知である。黒鉛剥離として知られている該方法は、黒鉛複合体を加熱により急速膨張させ、虫食い形態に膨張した黒鉛粉末を製造する段階を含む。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、気体流に対する優れた通気性及び良好な熱伝導性を有しながら製造が容易である積層構造を有する活性複合体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】このために本発明は、0.02~1.5の範囲の密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む圧縮支持体と少なくとも1種の気体に対して活性な物質とからなる活性複合体を提供し、該複合体は、積み重ねられた一連のシートから形成されており、活性物質が該シート中に分散されていることを特徴とする。

【0009】好ましい実施態様によれば、積層構造を有する活性複合体は、5~95重量%の再圧縮膨張黒鉛及び95~5重量%の活性物質を含む。

【0010】本発明はさらに、固-気又は固-液物理化学プロセスの利用法を提供し、該方法は、反応媒体として、圧縮支持体と気体に対して活性な物質とからなる活性複合体を用い、該圧縮支持体が、0.02~1.5の範囲の密度を有し、積み重ねられた一連のシートを含む再圧縮膨張黒鉛を含み、活性物質が該シート中に分散されていることを特徴とする。

【0011】そのような活性複合体は、固-気型反応、気体と固体間の吸着、気体の液体への吸収、例えば固体の飽和若しくは不飽和溶解、固体が触媒する気体と液体の反応、気体の縮合/蒸発反応座、又は固体が触媒する気体の変換反応に利用するように意図されている。従って本発明は、反応媒体として本発明の活性複合体ブロックを用いることにより、気-固型反応、気-固吸着、気体の液体への吸収、又は触媒作用による気体の変換反応を利用する方法を提供する。

【0012】本発明の活性複合体は、該複合体中に実質的に均一に配置された各活性部位に気体を良好に分配し得る高多孔度を保持しながら、極めて良好な熱伝導体である黒鉛フレークを規則圧縮 (ordered compression) することにより得られる極めて高い異方性熱伝導率を有

していなければならない。

【0013】0.02~1.5の範囲の密度を有する本発明活性複合体は、高い異方性熱伝導率を示す、即ち、活性複合体の第1方向D₁の熱伝導率C₁が、該複合体の第1方向に垂直な別の方向D₂で得られる熱伝導率より著しく高い。本発明の活性複合体は、3~150の範囲、好ましくは10~100の範囲の異方性率、C₁/C₂を示す。

【0014】さらに、本発明の活性複合体は気体を活性部位に到達させ得る程の多孔度を有していなければならない。

【0015】該複合体の総多孔度は該複合体のポイド率に対応し、総多孔度は天然黒鉛の相対密度2.2と比較して測定された該複合体の密度から容易に得られる。

【0016】該複合体の重要な特徴は、液体及び気体が活性部位に到達し易いことを表す開放多孔度である。この開放多孔度は総多孔度の百分率で表される。開放多孔度は、大気圧下に維持し、0.02バールの圧力を加えたブロックが吸収する水分を測定することにより決定される。

【0017】複合体の開放多孔度は一般に、その総多孔度の32~99.1%の範囲である。この範囲内では、開放多孔度は、意図する用途において選択される複合体の密度にかなり依存する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の他の特徴及び利点は、添付図面を参照しながら以下の説明を読めばより明らかになるであろう。

【0019】図1に示されているように、積層構造を有する活性複合体10は、積み重ねられた類似構造を有する多数のシート12からなる。各シートは、活性物質用の圧縮支持体を形成するようにローラーで圧縮された粉末形態の膨張黒鉛から製造する。圧縮は数段階で行い、製造するシートの密度は段階を追って増大する。圧縮を1段階以上終えた後で、シートに活性物質を含浸させる。この含浸は、例えば、シートを反応性物質溶液に浸漬し、次いで活性物質をシート中に分散させたままにするために含浸したシートを乾燥することにより行い得る。好ましくは、乾燥操作後にシートを再圧縮する。

【0020】膨張黒鉛の再圧縮の間に黒鉛フレークは整列状態になる。この構造は図1の円内に示されており、これは、平行に配置され、その間に塩結晶16が分散されたフレーク14を示している。

【0021】活性物質に含浸したシート12を連続製造する。次いで、連続シートを切断して図1に示されているように積み重ねられた近似寸法の多数のシートを形成する。場合によって、積み重ねられたシート群を新たに圧縮してもよい。

【0022】このようにして、その寸法及び形状を容易に選択し得る、積層構造を有する活性複合体を製造する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0023】本発明の積層構造を有する活性複合体は、
例えば、表Iに示されているような多くの異なる活性物
質から製造し得る。活性物質とは、例えば、反応性固

* 体、吸収性固体、吸収性液体又は触媒として作用する固
体を意味する。

【0024】

【表1】

*
表I

活性物質と気体との 相互作用の性質	活性物質	気体
固-気反応 (可逆性)	ハロゲン化物 疑似ハロゲン化物 炭酸塩 硫酸塩 硝酸塩	水 NH ₃ 及び誘導体 (アミン)
	酸化物	CO ₂ SO ₂ SO ₃
	金属、金属合金	O ₂ H ₂ 炭化水素
	金属水素化合物	H ₂
液-気吸収(可逆性) 及び飽和液-気吸収 (可逆性)	水溶液 ハロゲン化物 疑似ハロゲン化物 炭酸塩 硫酸塩 硝酸塩	水 NH ₃ 及び誘導体
	液状NH ₃ 溶液 ハロゲン化物 疑似ハロゲン化物 炭酸塩 硫酸塩 硝酸塩	
固-気吸着(可逆性)	ゼオライト 活性炭 シリカゲル 五酸化リン	水 メタノール及び 誘導体
不均一系触媒作用	Ni + C ₂ H ₆	H ₂

【0025】圧縮支持体を塩化物に含浸する場合に活性
物質を溶解又は懸濁する含浸液体を表IIに詳記する。※

表II

活性物質	含浸液	
	溶解液	懸濁液
CaCl ₂	水又はアルコール、 アセトン	
MnCl ₂	アルコール	エーテル、液状NH ₃
BaCl ₂	アルコール	液状NH ₃
NiCl ₂	アルコール、NH ₄ OH	
CuCl ₂	アセトン	
CoCl ₂	アルコール、アセトン エーテル	液状NH ₃
SrCl ₂	アルコール、アセトン	
NaCl	グリセリン	エーテル
FeCl ₃	アルコール、アセトン	アセトン、エーテル
NH ₄ Cl	アルコール、液状NH ₃	
CdCl ₂	アルコール	アセトン、エーテル

【0027】

【実施例】

実施例1

50 化学ヒートポンプ用活性複合体ブロックR1を従来技術

に従って製造した。このために、米国特許第3404061号明細書に記載の方法に従って天然膨張黒鉛粉末を得た。次いで該粉末を型に入れて密度0.2になるまで圧縮し、次いでMnCl₂水溶液を含浸させた。含浸は、オートクレーブ中、一次真空の後に圧力6バール下に行った。複合体ブロックの塩含量は55重量%であった。最後に、このようにして得られた活性複合体ブロックを220℃で48時間乾燥した。ブロックは円筒形で、高さ100mm、直径150mmであった。

【0028】本発明の化学ヒートポンプ用第2活性複合体R2を製造した。このために、従来技術による活性複合体ブロックの製造に用いたものと同様な方法に従って、膨張天然黒鉛粉末を製造した。次いで、該膨張天然黒鉛粉末を第1圧延機中、密度0.03、厚さ10mmに予備圧縮し、次いで、該粉末を、湿潤剤としてTee pol（登録商標）を含むMnCl₂水溶液を連続噴霧する含浸段階、次いでコンベアーオープン中220℃で約30分間乾燥する段階、次いで、第2圧延機中、複合体の黒鉛密度が0.2、厚さが1.5mmになるまで圧*

* 縮する最終圧縮段階にかけた。次いで、このようにして得られたストリップをつや消し炭素仕上げでコーティングし、次いで直径150mmの円盤状に切り抜き、真ん中に直径5mmの穴を開け、ベースとなる複合体シートを形成した。最後に67枚のシートを重ねて活性複合体を得た。反応性塩の性質及び含量は、従来技術の活性複合体ブロックの場合と同じであった。

【0029】同一反応器中、同一条件下に2種の製品をテストした。同一熱力学的圧力及び温度条件を反応器に課して、一連の20サイクルの合成及び分解を実施し、合成反応を変換率80%まで進めた。合成開始時の伝導率(S)と分解開始時の伝導率(S')、合成開始時の反応器壁における接触率(C)及び分解開始時の接触率(C')並びに、80%合成に要した時間(T)及び分解完了に要した時間(T')を測定した。

【0030】得られた結果を以下の表に示す。

【0031】

【表3】

	R 1 従来技術	R 2 本発明
S (W/m K)	18	25
S' (W/m K)	17	18
C (W/m ² K)	70	480
C' (W/m ² K)	1800	3800
T (分)	20	12
T' (分)	80	24

【0032】実施例2

WO91/15292号特許明細書に従って活性複合体ブロックを製造した。再圧縮膨張黒鉛は含浸前には密度0.166を有していた。該ブロックは63重量%のMnCl₂を含んでいた。含浸前に0.16の黒鉛密度を有する本発明活性複合体も製造した。該活性複合体は47重量%のMnCl₂を含んでいた。

【0033】図2及び図3からわかるように、壁における熱交換率が、本発明の活性複合体の場合には300W/m²Kと高く、従来技術の複合体の場合にはわずか30W/m²Kでしかないために、本発明の複合体の変換速度は、従来技術の変換速度に比べて著しく高い。これらの値は、合成反応開始前の初期値に対応している。従来技術の複合体の場合、その変換速度は、40分後には壁における熱交換率値が増大するためにより速くなる。

【0034】分解反応において、該反応の間の壁における熱交換率が従来技術の複合体の場合には1200W/m²Kから30W/m²Kに変わるのに、本発明の場合には低下しないので、本発明の活性複合体の変換速度の方が速い。

【0035】活性複合体ブロックは積み重ねられたシートから形成されているので、意図する用途に応じて種々のタイプのブロックを製造することができ、最も簡単な

場合には、それぞれ同比率の同一活性物質を含む同じ密度のシートから活性複合体ブロックを製造する。このようにして製造されたブロックは均質構造を有する。

【0036】例えば、その密度がその厚さにわたって徐々に増大又は減少するブロックを形成するために、異なる密度を有するシートを用いて活性複合体ブロックを製造することも可能である。この種のブロックは、それぞれ同比率又はシートの密度に応じて変化する比率で同一活性物質を含む、異なる密度を有するシートから製造し得る。

【0037】さらに、シートに種々の活性物質を、好ましくはシート毎に1種の活性物質を含浸させて、ブロックの領域毎に異なる活性物質を所与の比率で含む活性複合体ブロックを構成することが可能である。この種のブロックは、種々の密度のシートから製造するのが有利である。

【0038】従って、本発明により、シートの密度、活性物質の性質及びブロック中の該物質の比率を容易に選択し得る多様な活性複合体を製造することができる。

【0039】従って、本発明の活性複合体が極めて優れた機械的性質（反応体が占める体積の変動が少ない）を有し、従って方法には制約されない壁における熱交換率が得られることを考えれば、該複合体は優れた性能を有

するといえる。

【0040】これらの結果は、本発明の活性複合体が従来技術の活性複合体より著しく優れた性能を有することを示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】円内の構成部分の詳細図を含む本発明の積層構造を有する活性複合体の概略断面図である。

【図2】本発明及び従来技術の活性複合体の合成反応特

* 性曲線である。

【図3】本発明及び従来技術の活性複合体の分解反応特性曲線である。

【符号の説明】

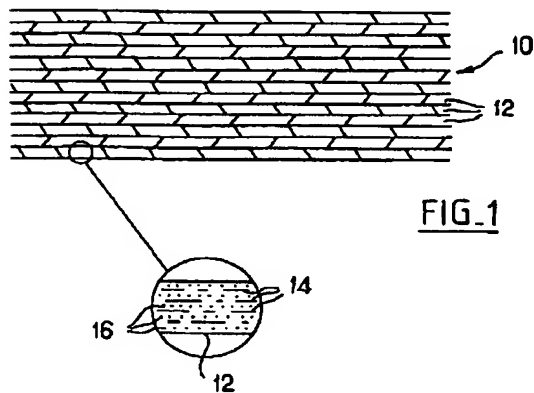
10 積層構造を有する活性複合体

12 シート

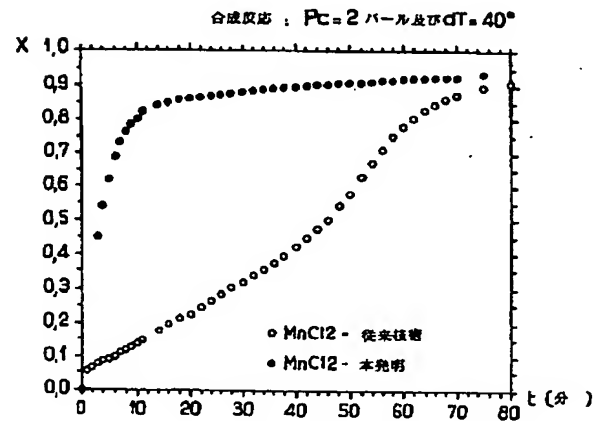
14 フレーク

16 塩結晶

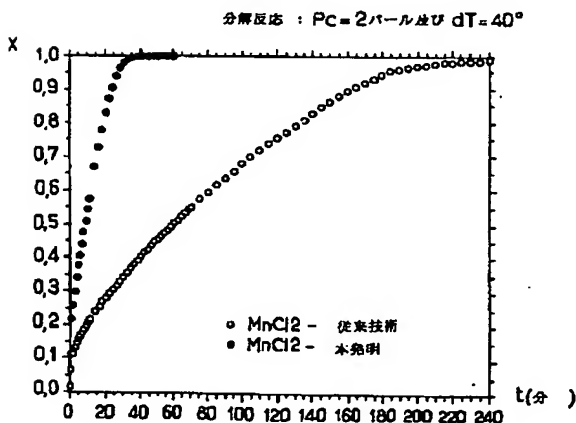
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 01 J 27/232

27/25

29/06

35/04

C 04 B 38/00

識別記号

庁内整理番号

F I

B 01 J 27/232

27/25

29/06

35/04

C 04 B 38/00

技術表示箇所

M

M

M

3 1 1 Z

3 0 4 Z

(72) 発明者 ミシエル・モロー
フランス国、92110・クリシー、リュ・フ
ルニエ・7

(72) 発明者 フィリップ・ブラド
フランス国、66000・ペルピニャン、リ
ュ・ドウ・ジヤルダン・ダンフアント・31